

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **84111316.0**

51 Int. Cl.⁴: **C 07 D 239/06**
A 01 N 43/54

22 Anmeldetag: **22.09.84**

30 Priorität: **06.10.83 JP 185854/83**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.85 Patentblatt 85/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.**
No.4, 2-chome, Nihonbashi Honcho Chuo-ku
Tokyo 103(JP)

72 Erfinder: **Kozo, Shiokawa**
210-6, Shukugawara Tama-ku
Kawasaki-shi Kanagawa(JP)

72 Erfinder: **Shinzo, Kagabu**
432-131-105, Terada-machi
Hachioji-shi Tokyo(JP)

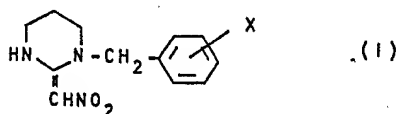
72 Erfinder: **Shinichi, Tsuboi**
3-26-1, Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)

74 Vertreter: **Schumacher, Günter, Dr. et al,**
c/o Bayer AG Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

54 **Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie insektizide, mitizide, tickizide und nematizide Mittel.**

57 Die vorliegende Erfindung beschreibt
(1) ein Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel (I)

erforderlich, einem Stabilisator, einem Haftmittel und einem synergistischen Mittel zur Einwirkung gebracht wird.



in der X für Halogen steht,

- (2) Verfahren zur Herstellung des Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivats der allgemeinen Formel (I),
- (3) insektizide, mitizide und nematizide Mittel, die als Wirkstoff das Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthalten, und
- (4) ein Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden, bei dem das Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel (I) entweder allein oder in Kombination mit Verdünnungsmittel (einem Lösungsmittel und/oder einem Streckmittel und/oder einem Träger) und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls weiterhin

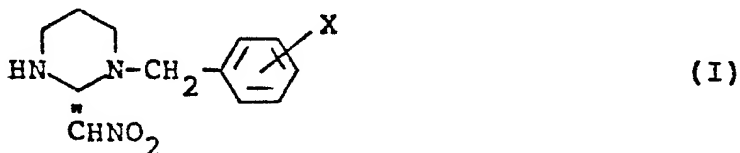
Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie
insektizide, mitizide, tickizide und nematizide Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie insektizide, mitizide, tickizide und nematizide Mittel, die solche Derivate als Wirkstoffe enthalten.

5

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung neue Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel (I)

10



15

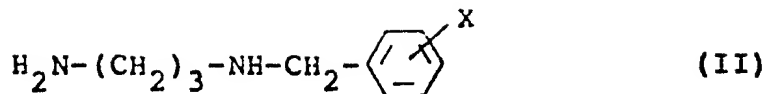
in der
X für Halogen steht.

20

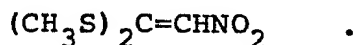
Die Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können mittels des folgenden allgemeinen Verfahrens i) hergestellt werden, auf das sich die vorliegende Erfindung ebenfalls erstreckt.

25

Ein Verfahren zur Herstellung der Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) umfaßt die Reaktion einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)

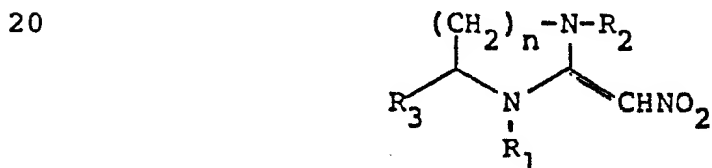


5 in der X die oben angegebene Bedeutung hat, mit 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen der Formel

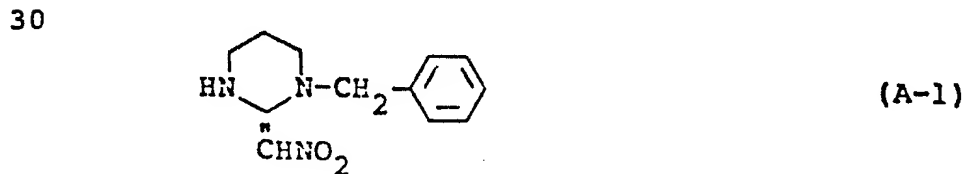


10 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin insektizide, mitizide, tickizide und nematizide Mittel, die Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate der Formel (I) als Wirkstoffe enthalten.

15 Die vor dem Anmeldezeitpunkt der vorliegenden Anmeldung bekannte DE-OS 25 14 402 stellt fest, daß 2-Nitromethylen-imidazolin-Derivate und 2-Nitromethylen-hexahydropyrimidin-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel



25 insektizide Aktivität zeigen. Die vorstehende allgemeine Formel umfaßt Fälle mit $n = 2$, $\text{R}_1 = \text{Phenyl}-(\text{C}_1-\text{C}_2)$ -alkyl-Gruppe und $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Wasserstoff}$, und die Beschreibung der DE-OS 25 14 402 beschreibt eine Verbindung der nachstehenden Formel:



In der vorstehenden Formel schließt jedoch R_1 nicht eine Benzyl-Gruppe mit einem Substituenten ein. Nunmehr wurde gefunden, daß die neuen Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine
5 hervorragende Bekämpfungswirkung gegenüber schädlichen Insekten, Milben, Zecken und Nematoden besitzen.

Die durch die obige allgemeine Formel (I) bezeichneten Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate der vorlie-
10 genden Erfindung werden weder von der in der oben zitierten DE-OS beschriebenen allgemeinen Formel erfaßt, noch sind sie irgendwo sonst in der früher erschienenen technischen Literatur beschrieben.

15 Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind gekennzeichnet durch die Tatsache, daß in ihrer chemischen Struktur 2-Nitromethylen-tetrahydropyrimidin als das Grundskelett vorliegt und eine halogen-substituierte Benzyl-Gruppe an dem Stickstoff-Atom in der 1-Stel-
20 lung des Tetrahydropyrimidin-Rings substituiert ist. Der Phenyl-Kern ist durch Halogen vorzugsweise in der 3- oder der 4-Stellung substituiert.

Es wurde außerdem gefunden, daß die Verbindungen der
25 vorliegenden Erfindung eine besonders hervorragende Bekämpfungswirkung gegenüber Schädlingen besitzen, die diejenige der Verbindungen der Formel (A-1), die in der oben genannten DE-OS 25 14 402 beschrieben sind und den Verbindungen der vorliegenden Erfindung am ähnlichsten
30 sind, weit übertrifft, und daß die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eine ausgeprägte Bekämpfungswirkung gegen Schadinsekten zeigen, die gegenüber Insektiziden vom Typ organischer Phosphate und vom Carbamat-

Typ aufgrund langdauernden Einsatzes derselben Resistenz entwickelt haben, insbesondere gegen saugende Insekten wie Schaben, Laternenträger und Zikaden.

5 Weiterhin wurde gefunden, daß die Verbindungen der vorliegenden Erfindung besondere überlegene Bekämpfungswirkungen entfalten, wenn sie auf eine Wasseroberfläche aufgebracht werden, und in bezug auf Restwirkungen in Wasser solchen Verbindungen, die den Verbindungen der
10 vorliegenden Erfindung sehr ähnlich sind, beispielsweise den Verbindungen der oben angegebenen Formel (A-1), weit überlegen sind.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die neuen
15 Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate der allgemeinen Formel (I), ein Verfahren zur Herstellung derselben sowie deren Verwendung als insektizide, mitizide, tickizide und nematizide Mittel verfügbar zu machen.

20 Dieses sowie weitere Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung im einzelnen deutlich.

Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen eine genaue Bekämpfungswirkung gegen schädliche Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden, ohne
25 daß sie irgendeine Phytotoxizität gegenüber Kulturpflanzen entfalten. Des weiteren können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zur Bekämpfung und Ausrottung einer breiten Palette von Schädlingen eingesetzt werden, darunter saugenden Insekten, beißenden
30 Insekten und anderen Pflanzenparasiten, Schädlingen von Lagergetreide und gesundheitsgefährdenden Schädlingen.

Spezielle Beispiele für diese Schädlinge sind nachstehend aufgeführt:

Zu Beispielen für Insekten zählen

5

Insekten der Ordnung Coleoptera

- Callosobruchus chinensis,
Sitophilus zeamais,
Tribolium castaneum,
10 Epilachna vigintioctomaculata,
Agriotes fuscicollis,
Anomala rufocuprea,
Leptinotarsa decemlineata,
Diabrotica spp.,
15 Monochamus alternatus,
Lissorhoptus oryzophilus und
Lyctus brunneus.

Insekten der Ordnung Lepidoptera

- 20 Lymantria dispar,
Malacosoma neustria,
Pieris rapae,
Spodoptera litura,
Mamestra brassicae,
25 Chilo suppressalis,
Pyrausta nubilalis,
Ephestia cautella,
Adoxophyes orana,
Carpocapsa pomonella,
30 Agrotis fucosa,
Galleria mellonella
Plutella maculipennis und
Phyllocnistis citrella.

Insekten der Ordnung Hemiptera

- 5 Nephrotettix cincticeps,
 Nilaparvata lugens,
 Pseudococcus comstocki,
 Unaspis yanonensis,
 Myzus persicae,
 Aphis pomi,
 Aphis gossypii,
10 Rhopalosiphum pseudobrassicas,
 Stephanitis nashi,
 Nazara spp.,
 Cimex lectularius,
 Trialeurodes vaporariorum und
 Psylla spp..

15

Insekten der Ordnung Orthoptera

- Blatella germanica,
 Periplaneta americana,
 Gryllotalpa africana und
20 Locusta migratoria migratorioides.

Insekten der Ordnung Isoptera

- Deucotermes speratus und
 Coptotermes formosanus.

25

Insekten der Ordnung Diptera

- Musca domestica,
 Aedes aegypti,
 Hylemia platura,
30 Culex pipiens,
 Anopheles sinensis und
 Culex tritaeniorhynchus.

Milben

- 5 Tetranychus telarius,
 Panonychus citri,
 Aculus pelekassi und
 Torrionomus spp..

Nematoden

- 10 Meloidogyne incognita,
 Bursaphelenchus ligniculus Mamiya et Kiyohara,
 Aphelenchoides besseyi,
 Heterodera glycines und
 Pratylenchus spp..

- 15 Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung wirksam gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (Endo- und Ektoparasiten) wie Zecken, Insekten und Würmer. Beispiele für solche Tierparasiten sind nachstehend angegeben.

20

Zecken

- Oranithodoros spp.,
 Ixodes spp. und
 Boophilus spp..

25

Insekten

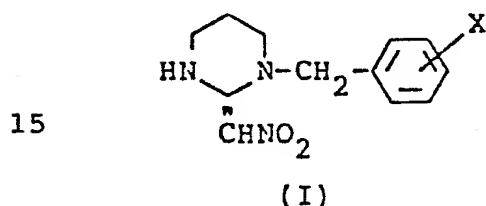
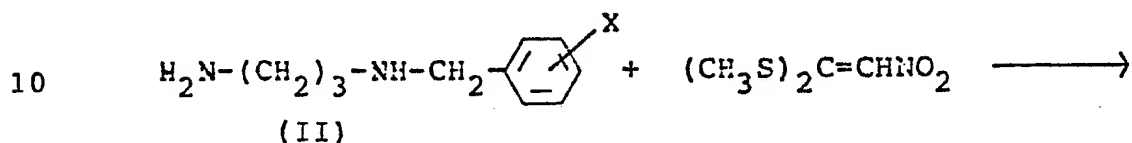
- Gastrophilus spp.,
 Stomoxys spp.,
 Trichodectes spp.
 Rhodnius spp. und
30 Ctenocephalidex canis

Substanzen, die eine pestizide Aktivität gegenüber all diesen Schädlingen aufweisen, werden in der vorliegenden Anmeldung gelegentlich einfach als "Insektizide" bezeichnet.

Die Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können in einfacher Weise hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe des folgenden Verfahrens i).

5

Verfahren i)



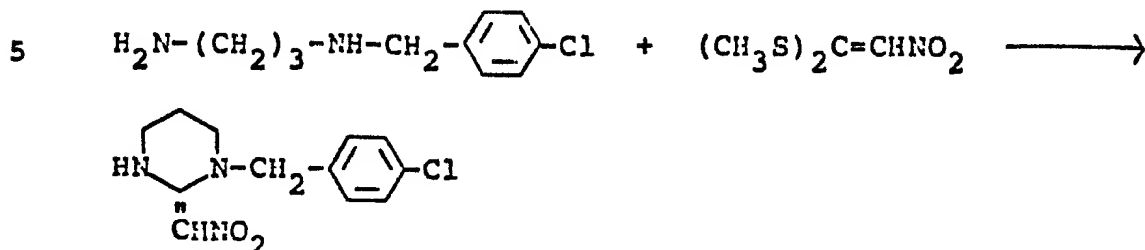
(In den Formeln hat X die im Vorstehenden angegebene
20 Bedeutung).

In dem vorstehenden Reaktionsschema bezeichnet X ein Halogen-Atom, speziell ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iod-Atom.

25

In dem durch das obige Reaktionsschema dargestellten Verfahren zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) zählen zu speziellen Beispielen für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (II) N-(3-
30 Chlorobenzyl)trimethyldiamin, N-(4-Chlorobenzyl)trimethyldiamin, N-(4-Bromobenzyl)trimethyldiamin und N-(4-Fluorobenzyl)trimethyldiamin.

Das vorgenannte Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen beschrieben.



10

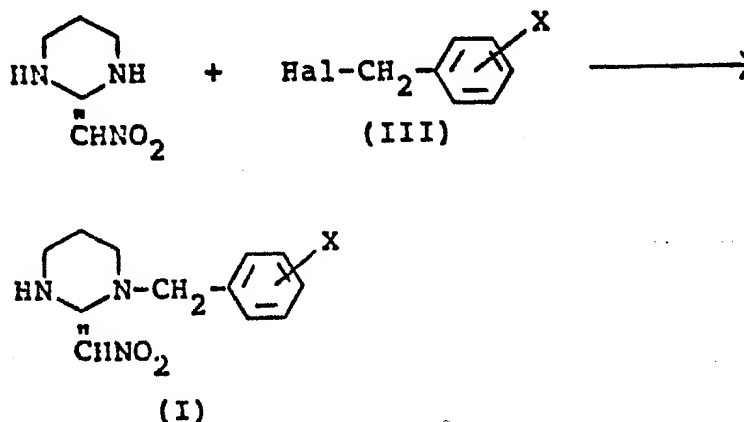
Zweckmäßigerweise kann das vorstehende Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Zu diesem Zweck können sämtliche inerten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel umfassen Wasser; aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können), wie Hexan, Cyclohexan, Petrol-
 20 ether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol, Ether wie Diethyl-
 25 ether, Methylethylether, Di-isopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile wie Acetonitril, Propio-
 30 nitril und Acrylnitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester wie Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan sowie Basen wie Py-
 35 ridin.

Das obige Verfahren kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen kann es bei einer Temperatur zwischen -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, zweckmäßigerweise bei einer Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 100°C , durchgeführt werden. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es ebenfalls möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können auch mit Hilfe eines anderen, im Folgenden schematisch dargestellten Verfahrens ii) hergestellt werden.

Verfahren ii)

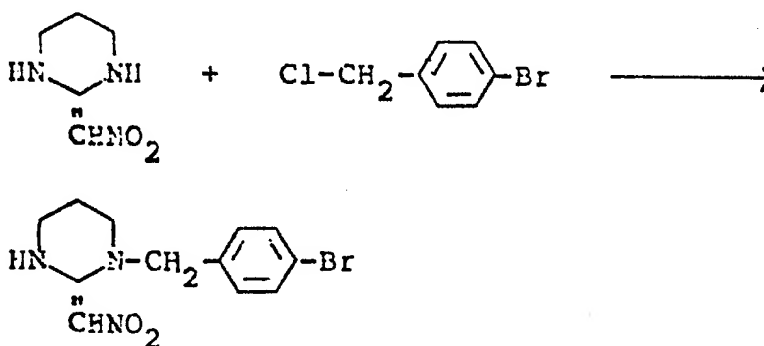


(In den Formeln hat X die im Vorstehenden angegebene Bedeutung, und Hal bezeichnet ein Halogen-Atom).

In dem vorstehenden Reaktionsschema bezeichnet X ein Halogen-Atom, speziell ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iod-Atom.

In dem durch das obige Reaktionsschema dargestellten Verfahren zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) zählen zu speziellen Beispielen für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (III) 3-Chlorobenzylchlorid, 4-Chlorobenzylchlorid, 4-Bromobenzylchlorid und 4-Fluorobenzylchlorid. Die entsprechenden Bromide sind ebenfalls zu nennen.

Das vorgenannte Verfahren ii) wird durch das folgende Bezugsbeispiel im einzelnen beschrieben.



Das vorstehende Verfahren kann unter Verwendung der gleichen Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden, wie sie im Vorstehenden beispielhaft für das Verfahren i) aufgeführt sind.

Die vorstehende Reaktion kann in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchgeführt werden. Beispiele für das säurebindende Mittel können die Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkoholate von Alkalimetallen sowie tertiäre Amine wie Triethylamin, Diethylamin und Pyridin umfassen, die sämtlich im allgemeinen verwendet werden.

Das Verfahren ii) kann wie im Fall des Verfahrens i) innerhalb eines weiten Bereichs der Temperatur und zweckmäßigerweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt werden. Es ist ebenfalls möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Als insektizide, mitizide, tickizide und nematizide Mittel können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung unmittelbar nach dem Verdünnen mit Wasser oder aber in Form verschiedenartiger Formulierungen zur Anwendung gebracht werden, wie sie unter Verwendung landwirtschaftlich unbedenklicher Hilfsstoffe durch Verfahren gewonnen werden, die bei der praktischen Herstellung von Agrochemikalien allgemein angewandt werden. Im praktischen Gebrauch werden diese verschiedenen Formulierungen entweder unmittelbar oder nach dem Verdünnen mit Wasser auf die gewünschte Konzentration eingesetzt.

Beispiele für die hierin erwähnten landwirtschaftlich unbedenklichen Hilfsstoffe sind Verdünnungsmittel (Lösungsmittel, Streckmittel, Träger), oberflächenaktive Mittel (Lösungsvermittler, Emulgatoren, Dispergiermittel, Netzmittel), Stabilisatoren, Haftmittel, Aerosol-Treibmittel und synergistische Mittel.

Beispiele für die Lösungsmittel sind Wasser und organische Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe [z.B. n-Hexan, Petrolether, Erdöl-Fraktionen (z.B. Paraffinwachse, Kerosin, Leichtöle, Mittelöle und Schweröle), Benzol, Toluol und Xylol], halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Methylenchlorid, Kohlenstoff-tetrachlorid, Ethylenchlorid, Ethylendibromid, Chlorbenzol und Chloroform), Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und Ethylenglycol), Ether (z.B. Diethyl-

ether, Ethylenoxid und Dioxan), Alkohol-ether (z.B. Ethylenglycol-monomethylether), Ketone (z.B. Aceton und Isophoron), Ester (z.B. Ethylacetat und Amylacetat), Amide (z.B. Dimethylformamid und Dimethylacetamid) und
5 Sulfoxide (z.B. Dimethylsulfoxid).

Beispiele für die Streckmittel oder Träger umfassen anorganische Pulver, beispielsweise Löschkalk, Magnesiumkalk, Gips, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Perlit, Bimsstein, Calcit, Diatomeenerde, amorphes Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zeolithe und Tonminerale (z.B. Pyrophyllit, Talkum, Montmorillonit, Beidellit, Vermikulit, Kaolinit und Glimmer), pflanzliche Pulver wie beispielsweise Getreidepulver, Stärkearten, verarbeitete
10 Stärkearten, Zucker, Glucose und zerkleinerte Stengel von Pflanzen, sowie Pulver aus synthetischen Harzen wie Phenol-Harzen, Harnstoff-Harzen und Vinylchlorid-Harzen.
15

Beispiele für die oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel wie Alkylsulfonsäureester (z.B. Natriumlaurylsulfat), Arylsulfonsäuren (z.B. Alkylarylsulfonsäure-Salze und Natriumalkylnaphthalinsulfonate), Bernsteinsäure-Salze und Salze von
20 Schwefelsäureestern von Polyethylenglycol-alkylarylethern, kationische oberflächenaktive Mittel wie Alkylamine (z.B. Laurylamin, Stearyltrimethylammoniumchlorid und Alkyldimethylbenzylammoniumchloride) und Polyoxyethylenalkylamine, nicht-ionische oberflächenaktive
25 Mittel wie Polyoxyethylenglycolether (z.B. Polyoxyethylenalkylarylether und deren Kondensationsprodukte), Polyoxyethylenglycolester (z.B. Polyoxyethylenfettsäureester) und Ester mehrwertiger Alkohole (z.B. Polyoxyethylensorbitan-monolaurat) sowie amphotere ober-
30 flächenaktive Mittel.
35

Beispiele für andere Hilfsstoffe umfassen Stabilisatoren, Haftmittel (z.B. landwirtschaftliche Seifen, Casein-Kalk, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Haftmittel vom Vinylacetat-Typ und Acryl-Haftmittel), Aerosol-Treibmittel (z.B. Trichlorofluoromethan, Dichlorofluoromethan, 1,2,2-Trichloro-1,1,2-trifluoroethan, Chlorbenzol, verflüssigtes Erdgas (LNG) und niedere Ether), die Verbrennung steuernde Mittel für Räuchermittel (z.B. Nitrite, Zink-Pulver und Dicyandiamid), sauerstoff-abgebende Mittel (z.B. Chlorate), wirkungsverlängernde Mittel, Dispersions-Stabilisatoren (z.B. Casein, Tragant, Carboxymethylcellulose (CMC) und Polyvinylalkohol (PVA)) und synergistische Mittel.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können mittels der allgemein auf dem Gebiet der Agrochemikalien gebräuchlichen Verfahren zu verschiedenen Präparaten formuliert werden. Beispiele für solche Anwendungsformen sind emulgierbare Konzentrate, Öl-Präparate, benetzbare Pulver, lösliche Pulver, Suspensionen, Stäubemittel, Granulate, pulvrige Präparate, Räuchermittel, Tabletten, Aerosole, Pasten und Kapseln.

Die insektiziden, mitiziden oder nematiziden Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung können etwa 0,1 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa von 0,5 bis 90 Gew.-% des vorerwähnten Wirkstoffes enthalten.

Für den praktischen Gebrauch beträgt die geeignete Menge der aktiven Verbindung in den vorgenannten verschiedenartigen Formulierungen und gebrauchsfertigen Präparaten im allgemeinen etwa 0,0001 bis etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 10 Gew.-%.

Der Gehalt des Wirkstoffs kann in geeigneter Weise je nach der Art der Formulierung, dem Verfahren, Zweck, der Zeit und dem Ort seiner Anwendung sowie dem Zustand des Auftretens der zu bekämpfenden schädlichen Insek-
5 ten, Milben oder Zecken und Nematoden variiert werden.

Erforderlichenfalls können die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung weiterhin auch in Kombination mit anderen Agrochemikalien verwendet werden, bei-
10 spielsweise mit anderen Insektiziden, Fungiziden, anderen Mitiziden, anderen Nematiziden, Anti-Virus-Mitteln, Herbiziden, Pflanzen-Wachstumsregulatoren und Lockstoffen [z.B. Organophosphat-Verbindungen, Carbamat-Verbindungen, Dithio(oder thiol)carbamat-Verbindungen,
15 Organochlor-Verbindungen, Dinitro-Verbindungen, organischen Schwefel- oder metallorganischen Verbindungen, Antibiotika, substituierten Diphenylether-Verbindungen, Harnstoff-Verbindungen und Triazin-Verbindungen] und/oder Düngemitteln.

20 Den im Vorstehenden bezeichneten Wirkstoff enthaltende verschiedenartige Mittel und gebrauchsfertige Präparate können mittels verschiedener Verfahren zur Anwendung gebracht werden, wie sie allgemein für das Aufbringen
25 von Agrochemikalien gebräuchlich sind, beispielsweise durch Sprühen (Versprühen von Flüssigkeiten, Vernebeln, Zerstäuben, Stäuben, Streuen von Granulat, Wasser-Oberflächenbehandlung, Gießen etc.), Räuchern, Bodenbehandlung (Vermischen mit dem Boden, Spritzen, Be-
30 dampfen, Gießen etc.), Oberflächen-Anwendung (z.B. Beschichten, Aufbringen in Form von Bändern, Pulverbeschichten, Bedecken etc.), Eintauchen und Ködern. Sie können auch mittels des sogenannten Ultra-Low-Volume-

Sprühverfahrens aufgebracht werden. Nach diesem Verfahren kann der Wirkstoff sogar in einer Konzentration von 100 % eingearbeitet sein.

- 5 Die Aufwandmenge pro Flächeneinheit beträgt beispielsweise etwa 0,03 bis etwa 10 kg/ha, vorzugsweise etwa 0,3 bis etwa 6 kg/ha. In besonders gelagerten Fällen können oder sollten sogar die Aufwandmengen außerhalb des angegebenen Bereichs liegen.

10

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein insektizides, mitizides, tickizides oder nematizides Mittel zur Verfügung gestellt werden, das als Wirkstoff die Verbindung der allgemeinen Formel (I) sowie ein Verdünnungsmittel (ein

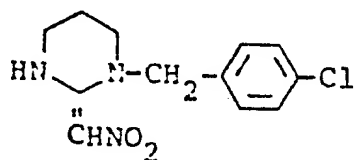
15 Lösungsmittel und/oder ein Streckmittel und/oder einen Träger) und/oder ein oberflächenaktives Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einen Stabilisator, ein Haftmittel, ein synergistisches Mittel etc. enthält.

- 20 Die vorliegende Erfindung macht weiterhin ein Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden verfügbar, das darin besteht, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder in Form einer Mischung mit einem Verdünnungsmittel (einem Lö-
- 25 sungsmittel und/ oder einem Streckmittel und/oder einem Träger) und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einem Stabilisator, einem Haftmittel, einem synergistischen Mittel etc. auf schädliche Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden
- 30 und/oder deren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgebracht wird.

- Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele im einzelnen erläutert, ist jedoch nicht auf
- 35 diese speziellen Beispiele allein beschränkt.

Beispiel 1

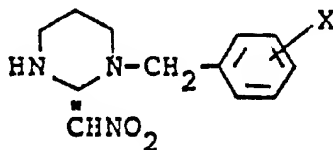
N-(4-Chlorobenzyl)trimethylen-diamin (8,45 g) und 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (6,60 g) wurden in 100 ml Ethanol 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit einer kleinen Menge Ethanol gewaschen, wonach 1-(4-Chlorobenzyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydropyrimidin (9,8 g) der nachstehenden Formel erhalten wurde. Schmelzpunkt: 172-174°C.



(Verbindung Nr. 1)

Die nachstehende Tabelle 1 führt die Verbindungen der vorliegenden Erfindung auf, die aus den entsprechenden Ausgangsstoffen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 synthetisiert wurden.

Tabelle 1



Verbindung Nr.	X	Physikal. Konstante (Schmp., °C)
2	3-Cl	190-192
3	4-Br	198-199
4	4-F	171-173

Beispiel 2 (Benetzbares Pulver)

15 Teile der Verbindung Nr. 1 der Erfindung, 80 Teile
eines Gemisches (1:5) aus pulvriger Diatomeenerde und
5 Tonpulver, 2 Teile Natriumalkylbenzolsulfonat und 3
Teile Natriumalkylnaphthalinsulfonat/Formaldehyd-Kon-
densat werden pulverisiert und zu einem benetzbaren
Pulver vermischt. Dieses wird mit Wasser verdünnt und
auf schädliche Insekten, Milben oder Nematoden und/oder
10 ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens auf-
gesprüht.

Beispiel 3 (Emulgierbares Konzentrat)

15 30 Teile der Verbindung Nr. 3 der Erfindung, 55 Teile
Xylol, 8 Teile Polyoxyethylen-alkylphenylether und 7
Teile Calciumalkylbenzolsulfonat werden unter Rühren
miteinander vermischt, wodurch ein emulgierbares Kon-
zentrat hergestellt wird. Dieses wird mit Wasser ver-
20 dünnt und auf schädliche Insekten, Milben oder Nematoden
und/oder ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auf-
tretens aufgesprüht.

Beispiel 4 (Stäubemittel)

25 2 Teile der Verbindung Nr. 4 der Erfindung und 98 Teile
Tonpulver werden pulverisiert und gemischt, wodurch ein
Stäubemittel hergestellt wird. Dieses wird über schäd-
lichen Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihrem
30 Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 5 (Granulat)

Wasser (25 Teile) wird zu einer Mischung aus 10 Teilen
35 der Verbindung Nr. 2 der Erfindung, 30 Teilen Bentonit

(Montmorillonit), 58 Teilen Talkum und 2 Teilen Ligninsulfonat zugesetzt, und das Gemisch wird gut geknetet. Die Mischung wird mittels eines Extruder-Granulators zu einem Granulat mit einer Korngröße von 0,43 bis 2,0 mm (10 bis 40 mesh) verarbeitet, das dann bei 40°C bis 50°C getrocknet wird, wodurch ein Granulat gebildet wird. Das Granulat wird über schädlichen Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 6 (Granulat)

Ein Drehmischer wird mit 95 Teilen Tonmineral-Teilchen mit einer Teilchengrößen-Verteilung zwischen 0,2 und 2 mm beschickt, und unter Drehen des Mixers werden 5 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 3 der Erfindung auf die Tonmineral-Teilchen zur gleichmäßigen Benetzung derselben aufgesprüht. Die feuchte Mischung wird bei 40°C bis 50°C getrocknet, wodurch ein Granulat gebildet wird. Das Granulat wird über schädlichen Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 7 (Öl-Präparat)

Die Verbindung Nr. 1 der Erfindung (0,5 Teile) und 99,5 Teile Kerosin werden unter Rühren miteinander vermischt, wodurch ein Öl-Präparat gebildet wird. Dieses wird auf schädliche Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgesprüht.

Beispiel 8 (Biologischer Test)

Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten
Nephotettix cincticeps:

5

Herstellung eines Test-Präparats:

Lösungsmittel:	Xylol	3 Gew.-Teile
Emulgator:	Polyoxyethylen- alkylphenylether	1 Gew.-Teil

10

Zur Herstellung eines geeigneten Test-Präparats wurde
1 Gew.-Teil der aktiven Verbindung mit der oben be-
zeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene
Menge Emulgator enthielt, vermischt, und die Mischung
15 wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzen-
tration verdünnt.

Test-Verfahren:

Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in
20 Töpfe von 12 cm Durchmesser gepflanzt waren, wurden pro
Topf 10 ml der mit Wasser verdünnten, eine vor-
bestimmte Wirkstoff-Konzentration aufweisenden Lösun-
gen, die wie oben angegeben hergestellt wurden, ge-
sprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen
25 gelassen, und über die Reispflanzen wurde ein Drahtkorb
von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, unter dem
30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nephotettix
cincticeps, die gegen Organophosphor-Insektizide resi-
stent waren, ausgesetzt wurden. Die Töpfe wurden je-
weils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbe-
wahrt, und 24 Stunden später wurde die Zahl der toten
Insekten bestimmt und das Vernichtungsverhältnis be-
rechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

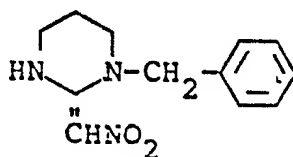
5	Verbindung Nr.	Wirkstoff- Konzentration ppm	Vernichtungs- verhältnis %
10	1	8	100
	2	8	100
	3	8	100
	4	8	100
	Vergleichs- Verbindung A-1	40	60

15

Anmerkungen zu Tabelle 2:

- 1) Die Verbindungs-Nummern sind die gleichen, wie sie oben angegeben sind.
- 2) Die Vergleichs-Verbindung A-1 ist die Verbindung der folgenden Formel, die im Vorstehenden genannt wurde.

20



25

Beispiel 9 (Biologischer Test)

Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten
Myzodes persicae (grünen Pfirsichblattläusen):

5

Test-Verfahren:

Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse wurden auf Setzlin-
gen von Eierfrüchten (schwarzen länglichen Auberginen)
von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten
10 Töpfen mit einem Durchmesser von 15 cm gezogen worden
waren (etwa 200 Blattläuse pro Setzling). Einen Tag
nach dem Aussetzen wurde eine wie in Beispiel 8 herge-
stellte wäßrige Verdünnung jeder der aktiven Verbindun-
gen mit einer vorher festgelegten Konzentration in ge-
15 nügender Menge mit Hilfe einer Spritzpistole auf die
Pflanzen aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe
in einem Gewächshaus bei 28°C stehen gelassen. 24 Stun-
den nach dem Sprühen wurde das Vernichtungsverhältnis
berechnet. Für jede Verbindung wurde der Test als Dop-
20 pelbestimmung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

	Verbindung Nr.	Wirkstoff- Konzentration ppm	Vernichtungs- verhältnis %
5	1	200	100
	3	200	100
	4	200	100
10	Vergleichs- Verbindung A-1	1000 200	80 30
	Estox	1000	100
15	(Handelsprodukt)	200	20

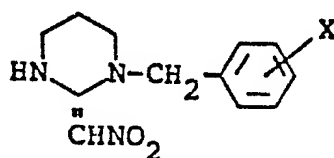
Anmerkungen zu Tabelle 3:

- 1) Die Verbindungs-Nummern und die Vergleichs-Verbindung A-1 sind die gleichen, wie sie oben angegeben sind.
- 2) Estox: S-2-Ethylsulfinyl-1-methylethyldimethylphosphorothiolat (45-proz. emulgierbares Konzentrat).

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel

5



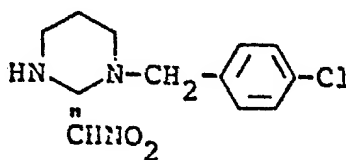
10 in welcher X für Halogen steht.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für ein in 4-Stellung des Phenyl-Kerns gebundenes Halogen-Atom steht.

15

3. 1-(4-Chlorobenzyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin nach Anspruch 1 oder Anspruch 2 der Formel:

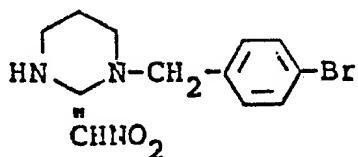
20



25

4. 1-(4-Bromobenzyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin
nach Anspruch 1 oder Anspruch 2 bezeichnet durch die
der Formel:

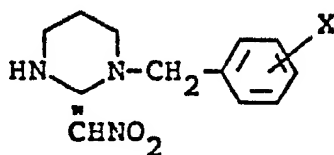
5



10

5. Verfahren zur Herstellung eines Nitromethylen-tetra-
hydropyrimidin-Derivats der allgemeinen Formel

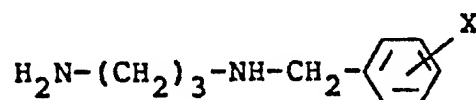
15



20

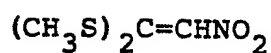
- in der X für Halogen steht,
dadurch gekennzeichnet, daß
a) eine Verbindung der allgemeinen Formel

25



in der X die oben angegebene Bedeutung hat, mit
1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen der Formel

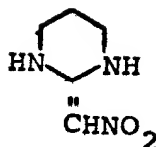
30



umgesetzt wird oder

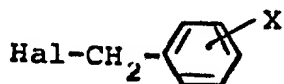
- b) eine Verbindung der allgemeinen Formel

5



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

10

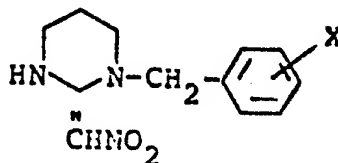


in der X die oben angegebene Bedeutung hat, umgesetzt wird.

15

6. Insektizides, mitizides, tickizides und nematizides Mittel, enthaltend als Wirkstoff ein Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel

20



25 in der X für Halogen steht.

7. Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß das Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel (I) entweder allein oder in Kombination mit Verdünnungsmittel und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einem Stabilisator, einem Haftmittel und einem synergistischen Mittel zur Einwirkung gebracht wird.

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84111316.0

51 Int. Cl.⁴: **C 07 D 239/06, A 01 N 43/54**

22 Anmeldetag: 22.09.84

30 Priorität: 06.10.83 JP 185854/83

71 Anmelder: **NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.,**
No.4, 2-chome, Nihonbashi Honcho Chuo-ku,
Tokyo 103 (JP)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 10.04.85
Patentblatt 85/15

72 Erfinder: **Kozo, Shiokawa, 210-6, Shukugawara Tama-ku,**
Kawasaki-shi Kanagawa (JP)
Erfinder: **Shinzo, Kagabu, 432-131-105, Terada-machi,**
Hachioji-shi Tokyo (JP)
Erfinder: **Shinichi, Tsuboi, 3-26-1, Hirayama, Hino-shi**
Tokyo (JP)

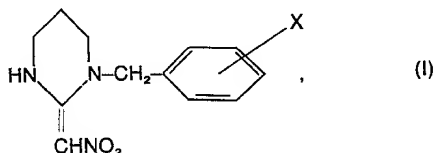
84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 02.01.86 Patentblatt 86/1

74 Vertreter: **Schumacher, Günter, Dr. et al, c/o Bayer AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung,
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

54 **Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie insektizide, mitizide, tickizide und nematizide Mittel.**

57 Die vorliegende Erfindung beschreibt
(1) ein Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel (I)



in der X für Halogen steht,

(2) Verfahren zur Herstellung des Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivats der allgemeinen Formel (I),

(3) insektizide, mitizide und nematizide Mittel, die als Wirkstoff das Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthalten, und

(4) ein Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden, bei dem das Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivat der allgemeinen Formel (I) entweder allein oder in Kombination mit Verdünnungsmittel (einem Lösungsmittel und/oder einem Streckmittel und/oder einem Träger) und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einem Stabilisator, einem Haftmittel und einem synergistischen Mittel zur Einwirkung gebracht wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0 136636
Nummer der Anmeldung
EP 84 11 1316

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
D, A	DE-A-2 514 402 (HOECHST) * Seiten 1,2,6,17 *	1,5-7	C 07 D 239/06 A 01 N 43/54														
A	--- US-A-3 948 934 (CH. TIEMAN et al.) * Spalten 1,2,5,11,12 * -----	1,6,7															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			C 07 D 239/00														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
DEN HAAG Recherchenort		27-09-1985 Abschlußdatum der Recherche	FRANCOIS J.C.L. Prüfer														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																

